

⑬ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)12月27日

G 11 B 7/24
B 41 M 5/26

B 8120-5D

6715-2H B 41 M 5/26

W

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全14頁)

⑮ 発明の名称 光記録媒体

⑯ 特 願 平1-133390

⑰ 出 願 平1(1989)5月26日

⑱ 発 明 者 青 井 利 樹 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑲ 発 明 者 手 塚 信 一 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑳ 発 明 者 新 海 正 博 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

㉑ 出 願 人 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号

㉒ 代 理 人 弁理士 石井 陽一 外1名
最終頁に続く

明 細 書

1. 発 明 の 名 称
光 記 録 媒 体

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 樹脂基板上に光吸収層を有し、この光吸収層上に中間層を有し、この中間層上に反射層を有し、この反射層上に保護膜を有する光記録媒体であって、

前記中間層が金属アルコキシドを含有し、記録光が照射されることにより前記中間層と前記光吸収層との界面に穴が形成されることを特徴とする光記録媒体。

(2) 前記金属アルコキシドが、Siアルコキシド、CaアルコキシドおよびInアルコキシドから選択された少なくとも1種である請求項1に記載の光記録媒体。

(3) 記録光が照射されることにより、前記光吸収層と基板との界面に前記光吸収層よりも屈

折率 n が小さい領域が形成される請求項1または2に記載の光記録媒体。

(4) 波長 $700 \sim 850 \text{ nm}$ において、前記光吸収層の屈折率 n および消衰係数 k が、それぞれ $2.2 \sim 3.0$ および $0.06 \sim 0.18$ である請求項1ないし3のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) 前記反射層が、Ag、Au、AgMg合金、AgNi合金、Ag、PtおよびCuのいずれかから構成される請求項1ないし4のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 前記光吸収層が前記基板上に塗工されたものである請求項1ないし5のいずれかに記載の光記録媒体。

(7) 基板側から再生光を照射したとき、未記録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の40%以下である請求項1ないし6のいずれかに記載の光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、光記録媒体、特にコンパクトディスク対応のライト・ワンス型の光記録ディスクに関する。

<従来の技術>

コンパクトディスク（以下、CDと略称する）規格に対応して追記ないし記録を行なうことのできる光記録ディスクが提案されている（日経エレクトロニクス1989年1月23日号、No. 465、P107、社団法人近畿化学協会機能性色素部会、1989年3月3日、大阪科学技術センター）。

このものは、透明基板上に、光吸収層としての色素層、Au反射層および保護膜をこの順に設けて形成される。すなわち、反射層を光吸収層に密着して設けるものである。

そして、このような光記録ディスクの光吸収

では、70%以上の反射率が得られないことがわかった。

しかし、Auは色素との密着性が悪いため、耐久性に劣るという問題があり、また、高価でもある。

さらに、上記提案の光記録ディスクは、記録感度が比較的低いため記録に必要なパワーが大きくなり、記録光源である半導体レーザーの寿命が短くなるという問題が生じる。

本発明はこのような事情からなされたものであり、記録可能で、しかもCDプレーヤにより良好な再生を行うことができる密着型の光記録媒体であって、低コストにて製造でき、耐久性が高く、記録感度が高い光記録媒体を提供することを目的とする。

層に記録レーザー光を照射すると、光吸収層が光を吸収し融解するとともに基板も軟化して、色素の分解物と基板とが融合し、未記録部またはランド部との光の位相差により反射レベルが下がるビット部が基板と光吸収層との界面に形成されるとしている。

従来は、光吸収層にビットを形成するために光吸収層上に空気層を設けていたが、この提案では、反射層を光吸収層に密着して設ける密着型であるので、CD規格のディスク全厚1.2mmの構成が可能となっている。

<発明が解決しようとする課題>

CDプレーヤによる再生が可能な光記録ディスクは、未記録部における再生光の反射率が少なくとも60%程度以上、好ましくは70%以上である必要がある。

しかし、本発明者らが上記提案の光記録ディスクについて種々追試を行なった結果、反射率の高いAuを反射層材質として用いた場合以外

<課題を解決するための手段>

このような目的は下記(1)～(7)の本発明によって達成される。

(1) 樹脂基板上に光吸収層を有し、この光吸収層上に中間層を有し、この中間層上に反射層を有し、この反射層上に保護膜を有する光記録媒体であって、

前記中間層が金属アルコキシドを含有し、記録光が照射されることにより前記中間層と前記光吸収層との界面に穴が形成されることを特徴とする光記録媒体。

(2) 前記金属アルコキシドが、Siアルコキシド、CaアルコキシドおよびInアルコキシドから選択された少なくとも1種である上記(1)に記載の光記録媒体。

(3) 記録光が照射されることにより、前記光吸収層と基板との界面に前記光吸収層よりも屈折率nが小さい領域が形成される上記(1)または(2)に記載の光記録媒体。

(4) 波長700～850nmにおいて、前記光吸収層の屈折率 n および消費係数 k が、それぞれ2.2～3.0および0.06～0.18である上記(1)ないし(3)のいずれかに記載の光記録媒体。

(5) 前記反射層が、Al、Au、AlMg合金、AlNi合金、Ag、PtおよびCuのいずれかから構成される上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の光記録媒体。

(6) 前記光吸収層が前記基板上に塗工されたものである上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の光記録媒体。

(7) 基板側から再生光を照射したとき、未記録部分の反射率が60%以上であり、記録部分の反射率が未記録部分の反射率の40%以下である上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の光記録媒体。

る。

このように本発明の光記録媒体は、再生光の位相が中間層と光吸収層との界面においても変化するため、光吸収層と基板との界面に形成されるビット部の厚さが小さくても再生光の十分な位相変化を得ることができる。

従って、中間層を有しない従来の光記録媒体に比べ、記録感度が向上する。

なお、各層の厚さ、屈折率 n 、消費係数 k を所定値とし、また、ビットおよび穴の厚さ、屈折率 n 、消費係数 k を所定値とすれば、CDプレーヤの使用波長である780nmを含む波長700～850nm程度の光の反射率を、未記録部において60%以上、特に70%以上とすることができ、記録部においては未記録部の40%以下とすることができ、CDプレーヤによる再生を行うことができる。

また、光吸収層上に密着して反射層を設ける構成の光記録媒体では、反射層構成材質としてAuを用いた場合、色素等から構成される光吸

<作用>

本発明の光記録媒体に基板側から記録光を照射すると、光吸収層が光を吸収して発熱し、光吸収層および基板が融解、混合、分解などする。これにより光吸収層と基板との界面には、穴、基板の盛り上がり等で構成されるビット部が形成され、特に基板構成材料として熱可塑性樹脂を用いた場合、ビット部は、光吸収層構成材料と基板構成材料との混合部などで構成される。

このようなビット部は、光吸収層よりも屈折率 n が小さくなり、このビット部において基板側から入射する再生光の位相が変化する。

そして、このようなビット部の形成と同時に、上記した光吸収層の発熱により中間層に含有される金属アルコキシドが加水分解してガスを発生し、このガスにより中間層と光吸収層との界面に穴が形成される。この穴の中では、中間層および光吸収層のいずれよりも屈折率 n が小さく、この部分でも再生光の位相が変化する。

吸収層との密着性が不十分であるが、本発明では光吸収層と反射層との間に中間層が介在するため、このような場合であっても反射層の密着性が良好である。

さらに、中間層を設けたことにより反射率が向上するため、反射層材質として反射率の比較的低いAl等を用いた場合でも良好な再生を行うことができる。

<具体的構成>

以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

本発明の光記録媒体は、基板上に光吸収層を有し、光吸収層に密着して、反射層、保護膜を形成した密着型のものである。

本発明の光記録媒体に記録を行なうと、記録光照射部分では、中間層と光吸収層との界面に穴が形成され、また、光吸収層と基板との界面には穴、基板の盛り上がり、あるいは光吸収層構成材料と基板構成材料との混合部などが形成

される。

記録光の照射により形成されるこれらの部分では、 n および k が変化し、また、これらが形成されることにより各層の厚さも変化する。

このような変化により、記録部での再生光反射率およびその位相が変化し、上記したような記録部での反射率低下が得られる。

以下、このような反射率低下の機構を詳述する。

一般に、光記録媒体に入射した光の反射率は、下記のようにして求めることができる。

基板上に n および k が異なる m 層(ただし、 $m \geq 1$ とする。)が積層されている光記録媒体について、基板を第0層、第 m 層の上に存在する空気層を第 $m+1$ 層として考えた場合、

なお、このようにして求められる反射率 R は、基板内から基板上の層に入射した光量に対する基板内への反射光の比率である。

また、光記録媒体に入射した光とその反射光との位相差 θ は、

$$\theta = \arctan [\text{Im}(r_0) / \text{Re}(r_0)]$$

(ただし、 $\text{Im}(r_0)$ および $\text{Re}(r_0)$ は、 r_0 のそれぞれ虚数部および実数部である。)

により求めることができる。

本発明の光記録媒体における記録部での反射率低下は、主として反射光の位相変化により生じる。すなわち、記録部からの再生光反射は、ビットおよび穴を通過した再生光とその周辺部を通過した再生光とが合成されたものである。これら両反射光の位相がずれることにより合成光の強度が低下する。

従って、ビットおよび穴を通過した光と未記録部を通過した光のそれぞれについて反射率 R および位相差 θ を求め、これらの値を用いて記録部反射率を求めればよい。

入射光波長： λ

第 j 層の厚さ： D_j

第 j 層の複素屈折率： $n_j = n_j + ik_j$
(ただし、 i は虚数単位)

とし、

$$\gamma_j = (4\pi / \lambda) D_j n_j$$

$$\rho_{j,j+1} = \frac{(n_j - n_{j+1})}{(n_j + n_{j+1})}$$

とすると、 $m=1$ のときは

$$r_{0-1} = \frac{[\rho_{0-1} + \rho_{1-2} \exp(i\gamma_1)]}{[1 + \rho_{0-1} \rho_{1-2} \exp(i\gamma_1)]}$$

により r_0 が求まり、 $m \geq 2$ のときは、さらに

$$r_{j-1} = \frac{[\rho_{j-1} + r_j \exp(i\gamma_j)]}{[1 + \rho_{j-1} r_j \exp(i\gamma_j)]}$$

(ただし、 $j=1 \sim m-1$ である。)

を用い、逐次 r_{m-1}, r_{m-2}, \dots を算出し、 r_0 を求めることができる。そして、このようにして求められた r_0 から、

$$R = |r_0|^2$$

により反射率 R を求めることができる。

そして、このように求められた結果は、本発明に従って作製された光記録媒体での測定結果と精度よく合致する。

CDプレーヤにより再生可能である光記録媒体には、未記録部および記録部において上記のような反射率を有する必要があるが、これに加え、通常の記録パワーにより記録可能であるためには、少なくとも光吸収層が一定以上の k を有する必要がある。

記録光および再生光の波長が700~850nm程度である場合、中間層を設けずに上記のような再生光反射率を得、しかも記録可能にするためには、上記式から明らかなように、 n が2.1~3.2程度かつ k が0.05~0.15程度である厚さ1000~1500Å程度の光吸収層を用い、かつ、反射層は、反射率が93%程度以上である材質、例えばAuから構成される必要がある。

また、中間層を設けた場合であっても、中間層と光吸収層との界面に穴が形成されない場合

は、未記録部の反射率を満足することはできるが、記録部で必要とされる反射率低下を満足するためにはピットの厚さを厚くしなければならず、大きな記録パワーが必要となってしまう。

一方、本発明における中間層を設けた場合、光吸収層の k を記録可能な程度に高く設定しても、また、反射率が83%程度であるAlを反射層に用いたとしても、未記録部および記録部においてCDプレーヤで再生可能な反射率が容易に得られることがわかる。また、このとき、各層に要求される厚さも塗工等の通常の成膜方法で無理なく実現できるものであり、しかもCDに要求される全厚1.2mmとすることができ、できるものである。

このような構成により、本発明の光記録媒体は、CDプレーヤの使用波長である780nmを含む波長700~850nm程度の反射率を、未記録部において60%以上、特に70%以上とすることができ、記録部においては未記録部の

40%以下とすることができる。

本発明の構成により良好な記録および再生が可能となる具体的条件を、各層について説明する。

基板上に直接設けられる光吸収層は、記録光および再生光波長である700~850nmにおける k が0.06~0.18であることが好ましい。

光吸収層の k がこの範囲未満となると光吸収層の光吸収率が低下し、通常の記録パワーで記録を行うことが困難となり、また、 k が上記範囲を超えると反射率が60%を下回ってしまい、CDプレーヤによる再生を行うことが困難となる。

光吸収層の n は、2.2~3.0であることが好ましい。

光吸収層の n が上記範囲未満では、反射率が不足し、上記範囲を超える n を有する光吸収層とするためには、その構成材料となる色素等の入手が困難である。

なお、 n および k はそれぞれ独立に決定することはできず、また、反射層の反射率の違いによっても選択できる範囲が異なる。

第1図に、反射層にAuを用いた場合(図中CDEFで囲まれた領域)とAlを用いた場合(図中ABCDで囲まれた領域)のそれぞれについて、光吸収層の好ましい(n , k)の範囲を示す。

なお、第1図において、各点の座標は、

A(2.2, 0.85)、

B(3.0, 0.14)、

C(3.0, 0.1)、

D(2.2, 0.05)、

E(2.2, 0.12)、

F(3.0, 0.18)

である。

光吸収層構成材料に特に制限はなく、上記のような n および k を有するものから選択すればよいが、上記の物性が得易いこと、塗工が可能であること、記録光の照射によりピットを形成

し易いことなどから、色素を用いることが好ましい。

用いる色素に特に制限はないが、シアニン系、ビリリウムないしチオビリリウム塩系、スクアリリウム系、クロコニウム系等のポリメチン色素が特に好適であり、また、フクロシアニン系、ナフトロシアニン系、アントラキノ系、アゾ系、トリフェニルメタン系金属錯体色素系等も好適である。

シアニン色素としては、インドレニン環を有するシアニン色素であることが好ましい。

また、色素をクエンチャーと混合して混合物として用いてもよく、このとき、クエンチャーは色素として機能する。さらに、色素カチオンとクエンチャーアニオンとのイオン結合体を色素として用いてもよい。

上記の場合において、色素としてはインドレニン環を有するシアニン色素が、クエンチャーとしてはビスフェニルジチオール金属錯体等の金属錯体色素が好ましい。

好ましい色素、クエンチャー、結合体の詳細については特開昭59-24692号、同59-55794号、同59-55795号、同59-81194号、同59-83695号、同60-18387号、同60-19586号、同60-19587号、同60-35064号、同60-36190号、同60-36191号、同60-44554号、同60-44555号、同60-44389号、同60-44390号、同60-47069号、同60-20991号、同60-71294号、同60-54892号、同60-71295号、同60-71296号、同60-73891号、同60-73892号、同60-73893号、同60-83892号、同60-85449号、同60-92893号、同60-159087号、同60-162691号、同60-203488号、同60-201988号、同60-234886号、同60-234892号、同61-16894号、同61-112

92号、同61-11294号、同61-16891号、同61-8384号、同61-14988号、同61-163243号、同61-210539号、特開昭60-54013号等に記載されている。

本発明では、上記のような色素、色素-クエンチャー混合物、色素-クエンチャー結合体から上記範囲の n および k を有するものを選択するか、あるいは新たに分子設計を行ない合成することもできる。

なお、色素の記録光および再生光に対する k は、その骨格や置換基により0~2程度まで種々変化しているため、上記範囲の k を有する色素を選定するに際しては、その骨格や置換基に制限がある。このため、塗布溶媒に制限を生じたり、基板材質によっては塗工できないこともある。あるいは気相成膜できないこともある。また、新たに分子設計を行なう場合、設計および合成に大きな労力を必要とする。

一方、本発明者らの実験によれば、2種以上

の色素を含有する混合光吸収層の k は、用いる各色素単独から構成される光吸収層の k に比し、その混合比にほぼ対応する値になることが判明した。従って、本発明では、光吸収層は2種以上の色素を相溶して形成されてもよい。

この際、ほとんどの色素の混合系で混合比にほぼ比例した k がえられるものである。すなわち、1種の色素の混合分率および k をそれぞれ C_1 および k_1 としたとき、 k は、ほぼ $\sum C_1 k_1$ となる。従って、 k の異なる色素同士を混合比を制御して混合することにより、上記範囲の k を有する光吸収層を得ることができる。このため、きわめて広い範囲の色素群の中から用いる色素を選択することができる。

この結果、塗布溶媒等の制約など成膜法に制限はなくなり、また、合成が容易で安価な色素の使用や、特性の良好な色素の使用や、難溶性の色素の使用をも可能とすることができる。

光吸収層を混合光吸収層とする場合、用いる色素は、 $n=1.5\sim3.0$ 、 $k=0\sim2$ の範囲内のものから選択すればよい。

なお、 n および k の測定に際しては、所定の透明基板上に光吸収層を例えば400~800Å程度の厚さに実際の条件にて設層して、測定サンプルを作製する。次いで、基板を通しての、あるいは光吸収層側からの反射率を測定する。反射率は記録再生光波長を用いて鏡面反射(5°程度)にて測定する。また、サンプルの透過率を測定する。これらの測定値から、例えば、共立全書「光学」石黒浩三P168~178に準じ、 n 、 k を算出すればよい。

光吸収層の厚さは、800~1500Åであることが好ましい。この範囲以下では、反射率は十分であるが吸収率が不十分となり、通常の記録パワーでの記録が困難となる。また、この範囲を超えると、所定の反射率を得ることが困難となる。

光吸収層の設層方法に特に制限はないが、本発明では、色素選択や、媒体設計や、製造上の自由度や容易さがより拡大する点で、塗工によって設層することが好ましい。

光吸収層の塗設には、ケトン系、エステル系、エーテル系、芳香族系、ハロゲン化アルキル系、アルコール系等の各種溶媒を用いることができる。塗布方法としては、スピンコート等を用いればよい。

このような光吸収層上には、密着して中間層が設けられる。

本発明において中間層は、金属アルコキシドを含有する。

中間層中の金属アルコキシドは、記録光照射により加熱されて加水分解し酸化物となるが、その過程でガスを発生する。本発明では、このとき発生したガスにより中間層と光吸収層との界面に穴が形成される。

本発明で用いる金属アルコキシドに特に制限はなく、例えば、金属原子にアルコキシ基

-ORが少なくとも1つ結合したものが挙げられる。なお、この場合のRは、炭素数1~5程度のアルキル基を表わす。また、金属原子には、-ORの他に水酸基等が結合していてもよい。

このような金属アルコキシドのうち、本発明では下記一般式で表わされるものを用いることが好ましい。

[式]

$M(OR)_n$

(M:金属、n:Mの価数、O:酸素、R:メチル基、i-ブチル基、エチル基、sec-ブチル基、n-ブチル基、tert-ブチル基等のアルキル基)

本発明で用いる金属アルコキシドは、中間層として光吸収層上に塗布後、70~120℃、特に70~80℃程度の温度で20分~2時間程度加熱し、部分加水分解物としておくことが好ましい。これにより経時安定性が向上する。

これらのアルコキシドを含有する中間層は、記録光照射前のnが1.3~1.6程度であり、記録光照射後のnが1.4~1.8程度であることが好ましい。なお、金属アルコキシドを含有する中間層のkは加熱の前後で変わらず、0である。

このような中間層を実現するためには、Siアルコキシド、CaアルコキシドまたはInアルコキシドの少なくとも1種を用いることが好ましい。

これらのアルコキシドの具体例としては、

テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-1-プロポキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトラ-1-ブトキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、

トリメトキシインジウム、トリエトキシインジウム、トリ-1-プロポキシインジウム、

ジメトキシカルシウム、ジエトキシカルシウ

ム、ジ-1-プロポキシカルシウム、ジ-n-プロポキシカルシウム、ジ-1-ブトキシカルシウム、ジ-n-ブトキシカルシウム、ジ-sec-ブトキシカルシウム、ジ-tert-ブトキシカルシウム等が挙げられる。

これらのアルコキシドの加水分解により得られる酸化物としては、 SiO_2 、 CaO 、 In_2O_3 などが挙げられる。

中間層の厚さは、500~1000Å、特に600~800Åであることが好ましい。厚さがこの範囲未満であると、記録感度が不十分であり、この範囲を超えると記録部での反射率低下が不十分となる。

中間層上には、直接密着して反射層が設けられる。

反射層としては、80%程度以上の反射率が得られればその材質に特に制限はなく、Al、Au、AlMg合金、AlNi合金、Ag、PtおよびCu等の高反射率金属を用いれば

よい。これらのうちでは、低コストであり、また腐食しにくいことから、Al、AlMg合金、AlNi合金等を用いることが好ましい。なお、AlMg合金中のMg含有率は3~7wt%程度であることが、また、AlNi合金中のNi含有率は3~4wt%程度であることが好ましい。

反射層の厚さは600Å以上であることが好ましく、蒸着、スパッタ等により設けられればよい。また、厚さの上限に特に制限はないが、コスト、生産作業時間等を考慮すると、1000Å程度以下であることが好ましい。

反射層上には、保護膜が設けられる。

保護膜は、例えば紫外線硬化樹脂等の各種樹脂材質から、一般に10~100μm程度の厚さに設けられればよい。保護膜は、層状であってもシート状であってもよい。

基板は、記録光および再生光(700~850nm程度の半導体レーザー光、CDの場合、特に780nm)に対し、実質的に透明(好

い。グループをこのような構成とすることにより、グループ部の反射レベルを下げることでなく良好なトラッキング信号を得ることができる。

なお、グループは、アドレス信号用または時間軸信号用に蛇行させることもできる。

本発明では、基板がグループを有する場合、記録光はグループ内の光吸収層に照射されるよう構成されることが好ましい。すなわち、本発明の光記録媒体は、グループ記録の光記録媒体として用いられることが好ましい。

なお、基板にグループが形成されている場合、上記の光吸収層厚さおよび中間層厚さはグループ部でのものである。また、基板にグループが形成されていない場合、中間層の上面は平坦であるが、基板がグループを有する場合は、後述するブッシュブトラッキングエラー制御において十分なトラッキング信号を得、また、再生ヘッドにより再生した場合に、グループ部およびランド部の反射レベルを十分大きく確保

ましくは透過率89%以上)な樹脂から形成される。これにより、基板裏面側からの記録および再生が可能となる。

用いる樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、アモルファスポリオレフィン、TPX等の熱可塑性樹脂が好適である。

基板は、通常のサイズのディスク状であって、CDとして用いる場合、厚さは1.2mm程度、直径は80mmないし120mmとする。

基板の光吸収層形成面には、トラッキング用のグループが形成されることが好ましい。グループは、スパイラル状の連続型グループであることが好ましく、深さは300~500Å、幅は0.5~1.1μm、特に0.6~0.8μmであることが好ましく、ランド(隣り合うグループ同士の間の部分)幅は0.5~1.1μm、特に0.8~1.0μmであることが好ましい。また、ランド幅は、グループ幅の0.8~1.3倍、より好ましくは1.0~1.3倍、特に1.2倍程度であることが好まし

するために、グループ深さとランド部における光吸収層厚さと中間層厚さとの和が、グループ部における光吸収層厚さと中間層厚さとの和より大きくなるように構成することが好ましい。

この場合において、ランド部における光吸収層厚さと中間層厚さとの和は、グループ部における光吸収層厚さと中間層厚さとの和の0.7~0.9倍、特に0.78~0.82倍であることが好ましい。この範囲未満では十分なトラッキング信号が得られない。また、光吸収層および中間層を塗布により形成する場合、この範囲を超える値を得ることは困難である。

グループ部およびランド部における各層の厚さは、走査型電子顕微鏡を利用した断面測定装置などにより測定することができる。

上記したような各層から構成される本発明の光記録媒体の未記録状態を表わす模式図を第2図に、記録状態を表わす模式図を第3図に示す。なお、これらの図では、保護膜の図示を省略している。

第2図に示される未記録状態の光記録媒体を、上記した反射率および位相差の算出に用いるために n および k が異なる層に分けると、基板が第0層、光吸収層が第1層、中間層が第2層、反射層が第3層となる。

第3図に示される記録状態を表わす光記録媒体において、Pは記録光照射により形成された穴であり、Qは記録光照射によりアルコキシドが加水分解している部分であり、Rは記録光照射により形成されたビットである。

なお、中間層のQ以外の部分は、未記録状態と同様である。

第3図の光記録媒体の記録部においては、R底までの基板が第0層、R内が第1層、R上面とP底面との間の光吸収層が第2層、Pが第3層、Qが第4層、反射層が第5層となる。一方、未記録部の層構成は、第2図におけるそれと同じである。

なお、ビットRは、通常、光吸収層構成材料と基板構成材料との融解混合物から構成される

が、空洞あるいは基板の盛り上がりなどから構成される場合もある。どのようなビットが形成されるかは、光吸収層、中間層、基板などの構成材質、記録パワー等により決定される。

本発明において、中間層と光吸収層との界面に形成される穴Pの厚さは、300～500Å程度であることが好ましく、ビットRの厚さは300～800Åであることが好ましい。なお、この場合の厚さとは、再生光進行方向に測った厚さである。

本発明の光記録媒体に記録ないし追記を行うには、例えば780nmの記録光を基板を通してパルス状に照射する。

記録光のパワーは4～7mW程度が好ましく、記録時の線速は1.2～1.4m/s程度である。

本発明の光記録媒体において、適当な反射率変化を得るための各層構成材料、記録パワー等は、実験的にも求めることができる。

このようにして記録を行なった後、例えば

780nmの再生光を基板を通して照射すると、ランド部あるいは未記録部の反射率に対し、記録部の反射率が60%以上低下する。なお、再生光のパワーは、0.05～0.5mW程度である。

一方、未記録部では、60%以上、特に70%以上の高反射率を示しているので、CDプレーヤによる再生が可能となる。

なお、本発明の光記録媒体の再生は通常のCDプレーヤにより行なうことができ、このときのトラッキング制御は、グループ部反射光とランド部反射光との干渉を利用する所謂プッシュプルトラッキングエラー制御により行なうか、あるいは再生光とは別にトラッキング制御用レーザー光を記録ビットに照射してトラッキング制御を行なう所謂3ビーム方式により行なうことができる。

一方、未記録状態ではビットおよび穴が形成されていないため、記録時に3ビーム方式のトラッキング制御を行なうことは困難である。

このため、本発明の光記録媒体では、記録時のトラッキング制御をプッシュプルトラッキングエラー制御により行なうことが好ましい。

<実施例>

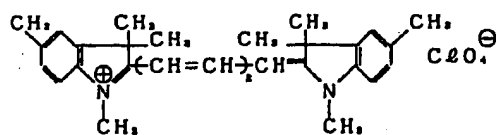
[実施例1]

連続グループを有する120mmφ、厚さ1.2mmのポリカーボネート樹脂を基板とし、この基板上に、光吸収層、中間層、反射層および保護膜を順次成膜して光記録ディスクサンプルを得た。

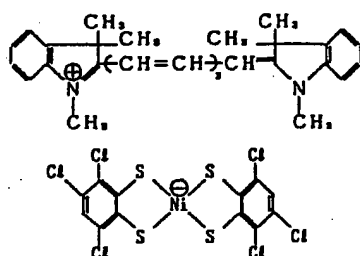
基板のグループは、深さ500Å、幅0.7μmとし、ランド幅は0.9μmとした。

光吸収層は、下記に示す色素および色素-クエンチャー結合体から形成した。

色素A1



色素A2



中間層は、テトラ－１－プロボキシシラン液をスピン塗布することにより設層し、さらに70℃にて30分間熱処理を施して部分的に加水分解を行なった。

中間層の n は1.45であり、加熱して完全にSiO₂とした後の n は1.5であった。

また、 k は加熱前後で変わらず、0であった。

中間層の n および k は、測定用基板上に上記中間層と同条件で被検膜を成膜し、この被検膜をエリブソメータにより測定することにより求めた。なお、これらは780nmにおける値である。各サンプルのグループ部における中間層の厚さを表1に示す。

光吸収層および中間層の厚さの測定は、走査型電子顕微鏡を利用した断面測定装置（エリオニクス製PMS-1）により行なった。

なお、各サンプルにおいて、ランド部での光吸収層の厚さと中間層の厚さとの和は、グループ部でのそれに対し、0.7～0.9倍の間であった。

光吸収層の設層は、基板を500rpmで回転させながらスピンコート塗布により行ない、塗布後、80℃にて1時間乾燥した。塗布溶液にはエチルセルソルブ3.0wt%溶液を用いた。

各サンプルの光吸収層が含有する色素およびそれらの含有量と、波長780nmにおける光吸収層の屈折率(n)および消衰係数(k)と、グループ部における光吸収層の厚さとを、下記表1に示す。

光吸収層の n および k は、上記色素を含有する溶液を測定用基板上に乾燥厚さ600Åに成膜して被検光吸収層とし、この被検光吸収層の n および k を測定することにより求めた。なお、この測定は、「光学」（石黒浩三著、共立全書）第168～178ページの記載に準じて、反射率と透過率の測定値から逆算する方法により行なった。また、溶媒には、エチルセルソルブ、測定用基板にはポリカーボネート基板を用いた。

表1

サンプル No.	基板 材料	光吸収層			中間層	
		色素(wt%)	n	k	厚さ (Å)	厚さ (Å)
1	Au	A1(90)+A2(4)	2.3	0.08	1000	800
2	Ag	A1(98)+A2(2)	2.3	0.06	1000	500

反射層は、サンプルNo. 1についてはAuを蒸着して形成し、サンプルNo. 2についてはAgをスパッタリングして形成した。反射層の厚さは1000Åとした。

保護膜は、オリゴエステルアクリレートを含む紫外線硬化型樹脂の塗布膜を紫外線硬化して形成した。保護膜の厚さは50μmとした。

得られた各サンプルに対し、波長780nmのレーザーにて周波数500kHz、デューティ比50%のパルスの記録を行なった。記録パワーは5mW、記録時の線速は1.3m/sとした。なお、記録はグループ部に行なった。また、記録時のトラッキングはブッシュブルトラックエラー制御により行なった。

次いで市販のコンパクトディスクプレーヤで再生を行なった。再生パワーは0.2mWとした。

この結果、表1に示される本発明の各サンプルでは、良好な記録再生を行なうことができ

た。サンプルNo. 1では、未記録部で75%の反射率が得られ、記録部では未記録部の40%以下の反射率であった。また、サンプルNo. 2では、未記録部で70%の反射率が得られ、記録部では未記録部の40%以下の反射率であった。

これらのサンプルの断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、光吸収層と中間層との界面に厚さ約400Åの空洞が存在していた。

なお、上記の本発明サンプルのそれぞれについて、反射層をAg、Au、AgMg合金、AgNi合金、Ag、PtおよびCuのいずれかに換えて上記と同様な記録再生を行なったところ、上記本発明のサンプルと同等の結果が得られた。さらに、反射層構成材料の異なる各サンプルについて、保護膜上に粘着テープを貼りつけた後に剥がす実験を行なったところ、いずれのサンプルにおいても反射層の剥離は観察されなかった。

【実施例2】

下記表2に示す条件で光記録ディスクサンプルを作製し、中間層の有無による反射率の違いを調べた。表2に示す以外の条件は、実施例1と同様とした。

結果を表2に示す。

表 2

サンプル No.	反射層 材 質	光 吸 収 層			中間層 厚 さ (Å)	反射率 (%)
		色 素 (wt%)	n	k		
1 1 (比較)	Au	Al(96)+A2(4)	2.3	0.08	1500	71
1 2	Au	Al(96)+A2(4)	2.3	0.08	1000	83
1 3 (比較)	Ag	Al(96)+A2(4)	2.3	0.08	1500	67
1 4	Ag	Al(96)+A2(4)	2.3	0.08	1000	81

表2に示すサンプルNo. 12および14の断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、光吸収層と中間層との界面に厚さ約400Åの空洞が存在していた。

表2に示されるように、中間層を有する本発明のサンプルは反射層にAlを用いた場合でも、CDプレーヤでの再生が好ましく行なえる70%以上の反射率が得られている。

これに対し、中間層を有しない比較サンプルでは、Al反射層を用いた場合に反射率が70%未満となっている。

さらに、表2に示す各サンプルに対し、実施例1と同様にして記録を行なったところ、記録部での反射率は未記録部での反射率の40%以下であり、良好な記録がなされていることが確認された。

また、表2に示すサンプルのうち、Au反射層を有するサンプルNo. 11および12について、保護膜上に粘着テープを貼りつけた後に剥がす実験を行なったところ、中間層を有しな

い比較サンプルNo. 11ではAu反射層の剥離が認められたが、中間層を有するサンプルNo. 12では反射層の剥離は認められなかった。

【実施例3】

下記表3に示す条件で光記録ディスクサンプルを作製し、中間層の有無による記録感度の違いを調べた。表3に示す以外の条件は、実施例1と同様とした。なお、記録感度は、各サンプルについてCDの信号であるEFM信号の再生信号アイバターンの変調度とシンメトリが良好となる記録パワーで評価した。

結果を表3に示す。

サンプル No.	反射層 質材	色素(wt%)	光吸収層		中間層		記録感度 (mV)
			n	k	厚さ (Å)	厚さ (Å)	
21 (比較)	Au	Al(96)*A2(4)	2.3	0.08	1500	0	7
22	Au	Al(96)*A2(4)	2.3	0.08	1000	800	5

表3に示すサンプルNo. 22の断面を走査型電子顕微鏡により観察したところ、光吸収層と中間層との界面に厚さ約500Åの空洞が存在していた。

なお、実施例1～3の各サンプルについて、テトラ-1-プロポキシシランを用いた中間層を、トリ-1-プロポキシインジウムまたはジ-1-プロポキシカルシウムを用いた中間層に替えて上記と同様な測定を行なったところ、上記各サンプルと同等の結果が得られた。

これらの結果から、本発明の効果が明らかである。

< 発明の効果 >

本発明の光記録媒体は、CDプレーヤによる再生を行うことのできる光記録が可能であり、しかも、記録感度が高く、耐久性が高く、さらに低コストにて得られる。

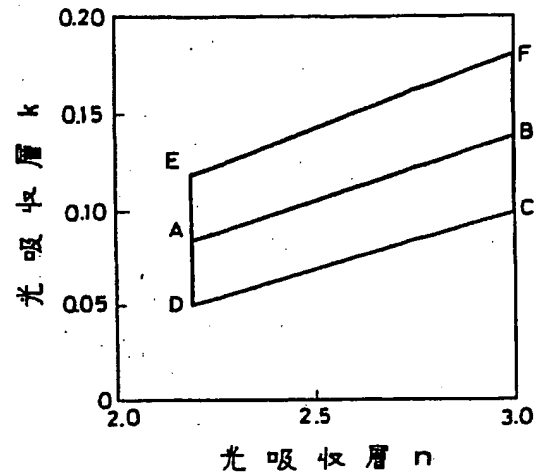
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の光記録媒体の光吸収層の
好ましい (n , k) の範囲を示すグラフであ
る。

第2図は、本発明の光記録媒体の未記録状態
を表わす模式図である。

第3図は、本発明の光記録媒体の記録状態を
表わす模式図である。

FIG. 1



出 願 人 ティーディーケイ株式会社
代 理 人 弁 理 士 石 井 陽 一
同 弁 理 士 増 田 達 哉



FIG. 2

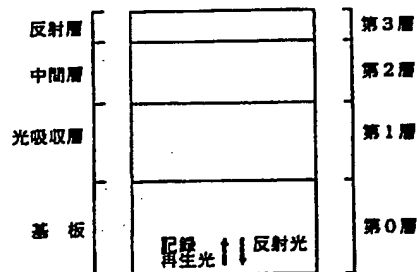
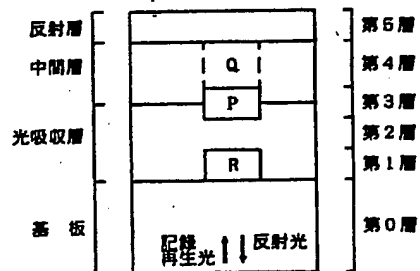


FIG. 3



第1頁の続き

⑫発明者 南 波 憲 良 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

⑬発明者 高 山 勝 東京都中央区日本橋1丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内